



TITLE:

# Molekularstrahlen

AUTHOR(S):

城野, 和三郎

---

CITATION:

城野, 和三郎. Molekularstrahlen. 物理化学の進歩 1927, 1(3): 359-376

ISSUE DATE:

1927-07-26

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45812>

RIGHT:

## Molekularstrahlen

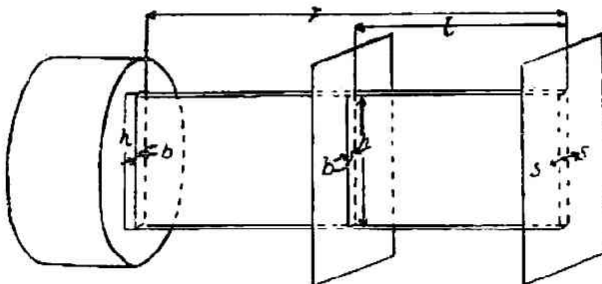
城野和三郎

Molekularstrahlen (Atomstrahlen といふよりも Molekularstrahlen の方が一般的なる故にこの名稱を用ふることにする)に關しては「物理化学の進歩」第一輯に於て大體その諸性質に就て報告し且つその應用の二三を述べた。こゝでは主として更にその應用の方面に就て述べやうと思ふのであるがその前に Stern<sup>1)</sup>によつて爲された Molekularstrahlen の方法の基礎的諸考察は Molekularstrahlen を取扱ふ上に於て最も興味あることと考へ先づその大體を記して見やう。

Molekularstrahlen の方法を光學的方法と比較すれば前者は種々の點に於て都合よいのであるが就中前者は後者に比してより鋭敏であるといふことは最も著しい事である。

Molekularstrahlen はその性質が非常によく光線に似てゐる。第一のスリット (Ofenspalt) は恰も光源の如く、それから出た Strahlen は第二のスリット (Abbildespalt) を通つて凝縮面 (Auffangfläche) に到達する。第一圖に於て、 $l$  を第二のスリットと凝縮面の距離とし、 $l$  の間に於て質量

第一圖



(92)

(城野和三郎) Molekularstrahlen

$m$  速度  $v$  の分子に一定の外力  $K$  が Strahlen の方向に直角に働けば、その爲に生ずる偏位  $S$  は

$$S = \frac{1}{2}gt^2 = \frac{1}{2} \frac{Kt^2}{mv^2} \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式から明かなる如く鋭敏度を大きくする爲には、

- I. Strahlen を出来るだけ細くすること(細い程小さい  $S$  が測られる)
- II.  $t$  を出来るだけ大きくすること( $S \propto t^2$ )
- III.  $K$  を大きくすること( $S \propto K$ )

例へば磁気能率測定の場合をとれば、大なる Inhomogenität は極小さい範圍にのみ作られる故に、III の條件は Strahlen を出来るだけ細くすることになる。即ち條件 I と一致する。然るに Strahlen を細くすることは一方光線の場合と同じく強度を弱めることになる、故に強度に就て先づ考へる必要がある。

Stern が嚮に<sup>(6)</sup>分子運動の速度を測定した時には Strahlen の源として白金線に鍍銀したものをを用ひた、而して細い Strahlen を作る爲に細い白金線しか使はれなかつた爲に強度が弱くなるのは己むを得ない事である。故に Strahlen の源を細いスリットと太い白金線とすれば細い而も強度の大なるものが得られる。この場合の強度は容易に計算せられる。

$r$  なる半径の半圓に中心から毎秒  $q$  だけの物質が飛んで行くとすればこの半圓上に於ける強度  $J$  は

$$J = \frac{q}{2\pi r^2} \text{ per } \text{cm}^2$$

餘弦法則からスリットの方の場所では、 $J = \frac{q}{\pi r^2} \text{ per } \text{cm}^2 \dots\dots\dots (2)$

第一のスリットと第二のスリットが同大ならばこれが  $r$  の距離にある凝縮面の強度になる。

又  $f$  を第一のスリットの面積,  $p$  を蒸氣室 (Dampfraum) の壓力とすれば,  $q \propto f \cdot p$  ..... (3).  $p$  はその壓力に相當する分子の自由徑路が第一のスリットの幅より大きくなければならない。この範圍内では  $p$  を大きくすることにより  $J = \frac{q}{\pi r^2}$  の關係を變へずに Strahlen を細くし得る。Knudsen<sup>(3)</sup> によれば Molekularströmung の場合には

$$q = \frac{5.83 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{MT}} \cdot f \cdot p \text{ mol/sec } (p \text{ in mm. Hg}) \dots \dots \dots (4)$$

例へば第一のスリットの幅を  $\frac{1}{10} \text{ mm}$  とすれば  $p$  は自由徑路  $\frac{1}{10} \text{ mm}$  に相當する壓力即ち  $\frac{1}{10} \text{ mm Hg}$  であり得る。スリットの長さ  $1 \text{ cm}$  とすれば,  $f = 10^{-2} \text{ cm}^2$  になる

銀の値  $M=108$ ,  $T=1300^\circ\text{K}$  及び  $r=10 \text{ cm}$  を (4) 式に入れると。

$$J = 4.95 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec}$$

二乃至三原子の厚さの沈澱が既に目に見える故に計算によれば十秒の後には目に見える沈澱が出来る。上述の壓力及びスリットの幅をとれば  $p \cdot f = p b h = 10^{-3} h$

$$\text{故に } J = \frac{1.85 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{MT}} \cdot \frac{h}{r^2} \propto \frac{h}{r^2} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{sec} \dots \dots \dots (5)$$

(1) より,  $S \propto r^2$ ,  $S \propto K$ ,  $K \propto \frac{1}{h}$  故に  $S \propto \frac{r^2}{h}$

従つて,  $S_m \propto \frac{1}{J_m}$ , こゝに  $S_m$  は得らるる所の最大偏位  $J_m$  は最小の而も尙沈澱を認め得る強度である。再び磁氣能率測定の場合をとり

$\frac{\delta H}{\delta S} = \frac{\kappa}{h} = \frac{10^{-4}}{h} \text{ Gauss/cm}$  (Inhomogenität)  $l = \frac{r}{2}$  (磁場に於ける徑路の長さ) とし  $M$  に Bohr の磁子 (Magnetron) の値を入れると最も可能なる速度に對する偏位は

$$S = \frac{M}{4RT} \left( \frac{\delta H}{\delta S} \right) l^2 = \frac{M \kappa}{16RT} \cdot \frac{r^2}{h} = \frac{0.0042}{T} \cdot \frac{r^2}{h} \text{ cm} \dots \dots \dots (6)$$

(04)

(城野和三郎) Molekularstrahlen

今  $J_m$  を十秒で目に見える沈澱を作る強度、即ち  $J_m = 1.83 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm} \cdot \text{sec.}$  とすれば(5)から

$$\frac{r^2}{h} = \frac{1.85 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{MT}} \cdot \frac{1}{J_m} = \frac{10^5}{\sqrt{MT}}$$

この値を(6)に入れると

$$S_m = \frac{0.0042}{T} \cdot \frac{10^5}{\sqrt{MT}} = \frac{4.2 \cdot 10^3}{M^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{2}}} \text{ cm}$$

銀の場合は  $M=108$   $T=1300^\circ\text{K}$

故に  $S = 8.73 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$

$J_m$  を百秒で目に見える沈澱を作る強度とすれば、 $S$  の値は十倍になる。偏位を測り得る爲には、 $S_m$  は沈澱の幅よりも大きくなければならぬ。それ故に実際にはスリットの幅によつて測定し得る偏位の極限が定まる。

實際に於て  $S_m$  を更に大きくすることが出来る。即ち  $\frac{r^2}{h}$  を大きくすることが出来るのであるが、只斯くすることにより強度が弱くなる。この缺點を補ふ爲に Multiplikator を作る即ち、同様な Strahlen を多く作つて、それが縮凝面の同じ點に附着する様にするのである。計算によれば Multiplikator の場合には  $S_{\infty} \propto \frac{1}{J_m^{\frac{1}{2}}}$  である。

#### Molekularstrahlen の捕集法 (Auffangen)

##### 1. 沈澱法

これは最も普通に用ひらるる方法であつて、現像 (Entwicklung) することにより  $J_m$  を非常に小さくすることが出来る。殊に Langmuir によつて最初利用せられた蒸氣現像の方法を用ふれば  $\frac{1}{1000}$  分子層の厚さのものでも目に見える様にする事が出来る。この方法は簡單であるが定量的測定が出来ない。

## 2. 化学反応法

Strahlen の分子が捕集面に化学反応を起すものである水素の如き凝縮しない物質にも用ひられる。Strahlen の分子が化学作用に接觸的に働く場合はこの方法が非常に鋭敏に行はれる。

## 3. 凝縮による發熱を測定する方法

## 4. スリットを有する捕集器を用ひてその内部の壓力を測る方法

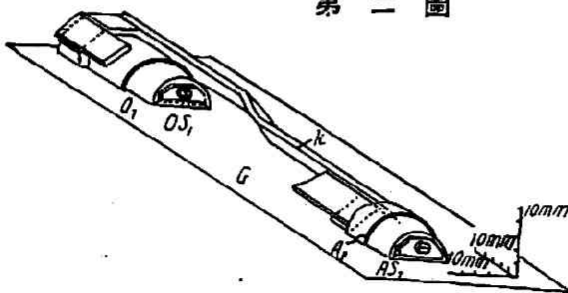
第一のスリットの面積を  $f_1$ , 蒸氣の壓力を  $p_1$ , 捕集器のスリットの面積を  $f_2$ , その内部の壓力を  $p_2$  とすれば捕集器に入ってくる分子の数は  $\text{konst} \times \frac{p_1 f_1}{\pi r^2} f_2 / \text{sec}$ , 出て行く分子の数は  $\text{konst} \times p_2 f_2 / \text{sec}$ , 平衡に達した時には  $\text{konst} \times \frac{p_1 f_1}{\pi r^2} f_2 = \text{konst} \times p_2 f_2$

故に  $p_2 = p_1 \frac{f_1}{\pi r^2}$

この  $p_2$  を測定するのである。この方法は定量的に行はれる。

Stern<sup>o</sup> は引續き次の論文に於てこの理論的に考へた事から實際に裝置を作つた。上述の様な細い Strahlen を作るにはスリットの調節が最も困難な事柄であつて、これは光學的方法では出来ない。それ故に機械的方法によつて調節したのである。第二圖はスリットの調節を第

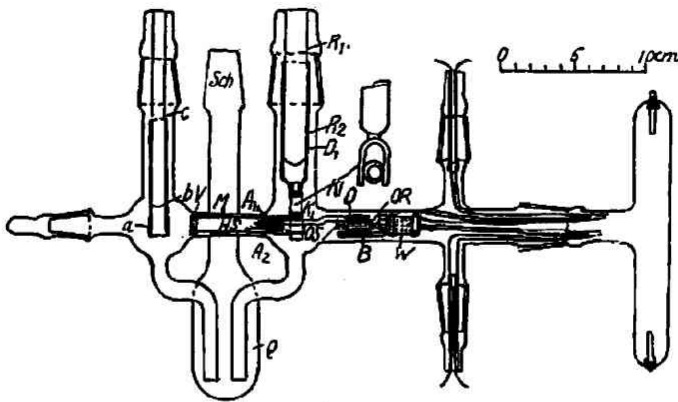
第二圖



(96)

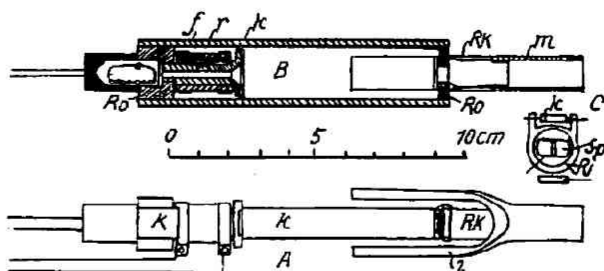
(城野和三郎) Molekularstrahlen

## 第三圖



三圖は全體の裝置を示す。第一のスリット OS 及び第二のスリット AS は半分づつ夫々光學的平面硝子の上で顯微鏡によつて調節し、この二つをくつつけて求むる幅のものを作る。OR は蒸氣室(Dampfraum) OR の下には溫度を測る爲熱電對を置く。W は電熱體でこの熱が B を通つて OR に導かれる。D<sub>1</sub> は Dewar 瓶であつて液體空氣を充たし金屬管 M は R<sub>2</sub> Kl を通じて D<sub>1</sub> と結合せられてあつて液體空氣の溫度に冷され M と硝子壁との間を通る漏散を防ぐ。α は銀の凝縮面であつて液體空氣で冷しておく。Q はポンプから來る水銀蒸氣及び蒸氣室からの漏散を防ぐ爲液體空氣で冷す。この裝置を用ひて水銀を以て次に述べる様な諸實驗を爲したのであるが尙これでは充分満足でない。例へばスリットを室溫で調節したのであるが實驗中は異なる溫度になる。この點を改良する爲に大體調節したスリットを第四圖に示す如くして、Molekularstrahlen 自身によつてネジ K を動かして細かい調節をした。凝縮面は硝子板に銀を鍍金したものを用ひ、これを動かし得る様にし、この板を顯微鏡で觀察して調節に供した。若し

## 第四圖



も二つのスリットが平行でないならば第一のスリットの両端によつて作られる第二のスリットの線が並んで出来る。これが一直線に合致する様にすればよいのである。

斯かる装置を用ひて行つた實驗の結果は大體理論とよく一致する様である。例へば水銀に於て第一のスリットの大きさが  $0.6 \times 0.0015 \text{ cm}^2$  蒸氣壓  $1 \text{ mm}$ ,  $r=12 \text{ cm}$  の時に  $J=8.2 \times 10^{-8} \text{ gr/cm}^2 \cdot \text{sec}$  で四分子の層が目に見えるものとすれば二十秒の後に目に見える層が出来る筈である。實測の結果水銀の場合は平均二分子の層で見え初め、水の場合は十五分子の層で見えた。

實際の装置ではスリットが理想的のものではない故に Strahlen に対して抵抗を有してゐる。捕集面の不純眞空度凝縮面に於ける分子の反射その他種々の條件が Molekular-strahlen の凝縮速度に影響して來るが而も此等諸條件の何れをも一定にすることが出来ない故に、此等の影響を實驗的に別々に知ることは不可能である。

眞空度が悪いと凝縮面に線の顯はれる時間 ( $t$ ) が大きくなるのは當然考へ得らるゝ事である。  $r=12 \text{ cm}$ ,  $b=0.02 \text{ mm}$  の Strahlen に於ては眞空度が  $5 \times 10^{-6}$  の時に  $t$  が極小になる。即ち強度が極大になる。眞空度  $10^{-4}$  の時には強度が約  $\frac{1}{8}$  になる。眞空度が  $5 \times 10^{-2} \text{ mm Hg}$  に達す



(98)

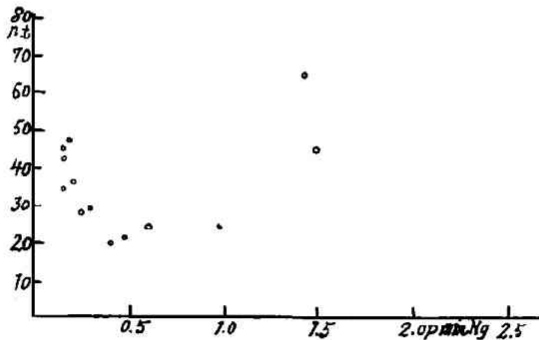
(城野和三郎) Molekularstrahlen

れば  $t$  は理論に等しい値を取ることに及び  $r$  を大きくすれば強度は  $r^2$  に反比例して小さくなること等から考へて、實際上最早衝突が無いと言ひ得る。氣體運動論から考へれば分子の自由経路がスリットの幅よりも大きい時に Molekularstrahlen を得るのであつて即ち蒸氣壓が小さい程よいといふ事になる。所が一方強度は蒸氣壓  $p$  に比例する。若しも凝縮面に達した凡ての分子が凝縮し且常に同じ厚さに達した時に沈澱が見え始めるとすれば、

$$t, p = \text{const.}$$

この關係は  $p$  の凡ての値に對して當てはまるものではない。  $p$  が大きくなると共に強度は強くなるが  $p$  が或値を越せば遂には却つて完全な Molekularstrahlen が無くなり強度を弱める。即ち  $p \cdot t$  は壓力と共に大きくなる。反對に壓力を小さくすれば又  $p \cdot t$  は大きくなつてくる。これは凝縮の様態に關係してゐる様である。第五圖は第一のスリッ

第 五 圖



トの幅 0.02 mm の時の  $p$  と  $p \cdot t$  との關係を示す。第二のスリットの大きさが凝縮面から見て第一のスリットの一部を隠す様であると強度に影響する。所が此處に考へてゐるよりも二倍も大きいと又強度

が弱くなる。種々な結果から見て第二のスリットが第一のスリットよりも幾分大きいのが都合よい様である。上述の諸結果は互に影響しあつてゐる故に、何れも確定的の事が言はれない、少くとも 10% の誤差がある。

沈澱の外観は水銀、カドミウム、亜鉛、ナトリウム、カリウム、水等に就て同様である。最初輝褐色であるのが次第に暗色になり更に黒くなり、遂に褐色の金属光澤を有する様になる。Stern の實驗に於ては強度が大であつた故に、現像の必要は無いが、現像は鋭敏度を大きくする事に關して重要な事である。現像には第三圖の Q を温たればよい。この際沈澱の外観の變化は、最初見えないものが見える様になり、次第に暗色になり遂に見えなくなる。更に現像を續けると暗い地の上に輝いて見え出す。即ち負の状態である。斯くして正と負の像が交互に顯はれ最後に全く消失する。沈澱の觀察には第二の負の状態が最も都合がよい。

要するに上述の方法によつて長さ 20cm 幅 1/100mm で十秒の後に現像せずに見得る沈澱を作る所の Molekularstrahlen を得ることに成功したのである。

斯くの如き方法が如何なる程度の鋭敏さを實際持つかを驗する爲 Stern<sup>29)</sup> は Knauer と共に小さい磁氣能率の證明に應用した。原子核の磁氣能率が  $\mu = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{cm} \cdot \frac{h}{2\pi}$  なる式で表はされるものとする。原子の磁氣能率が廻轉せる水素或はヘリウムに基因すると考へれば Bohr の磁子の 1/1860 或は 1/721 の能率を持つ事になる。實際斯かる程度の能率を充分測定し得る爲には Strahlen の強度が弱くなる。故にこ

にこの場合多くの Multiplikator を使つた。

$$S_{\alpha} = \frac{M}{4R} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{dH_{\alpha}}{dZ} \cdot 2l^2$$

(10<sup>11</sup>)

(城野和三郎) Molekularstrahlen

こゝに  $S_a$  は最も可能なる速度に對する偏位を極で表はしたもの。  
 $M$  は一瓦分子に關する核磁子 (Kernmagneton)  $R$  は氣體恒數  $T$  は絶對  
 溫度  $l$  は磁場に於ける徑路の長さである。

先づ最初水銀に就て試みた。水銀に就ては、 $M=3\text{CGS}$   $R=8,310^7$   $T=$   
 $400^\circ\text{K}$   $l=5.8\text{ cm}$ .  $\frac{dH_z}{dz}=10^6\text{ Gauss/cm}$ , 然る時は、 $S_a=0.015\text{ mm}$ . 従つて線の  
 幅  $0.02\text{ mm}$  の時にも尙偏位を認め得る筈である。水銀の場合はいつとも  
 確かにはこの影響を認めなかつた。それ故に裝置がこの程度の能率  
 を證するに不適當であるか否かを試みる爲、次に水に就て測定した。  
 水の場合には實際  $0.01-0.02\text{ mm}$ . 即ち核磁子に相當する偏位を認め得  
 た。偏位した分子の強度は非常に弱い。これは全部の分子が屈げら  
 れない爲であらう。假に全部が屈げられたとしても速度の相違其他  
 の性質の異なる爲ほかされた像を生ずる筈である。要するに水の例が  
 示す如く Bohr の磁子の程度の能率を證し得たのである。水銀が斯か  
 る能率を持つてゐるか否かはこの裝置では不明である。更に精細な  
 裝置を要する。而してそれが實際上可能であると言つてゐる。

我々が Molekularstrahlen に於て最も興味を有する點はこれが化學反  
 應の機構の研究に應用し得る事である。これに二つの問題がある。  
 第一は粹純なる一分子反應が存在するか否かで、第二は二分子反應の  
 機構に就てである。第二の問題の研究には分光器的方法と交叉した  
 Molekular-strahlen の作る沈澱の分配による方法とがある。從來の方  
 法による反應に於ては容器の壁水の分子の接觸作用等種々の因子が  
 反應に入り來る故に斯かる問題を完全に解決するには只今の所  
 Molekularstrahlen に依るより他に途が無い様に思はれる。

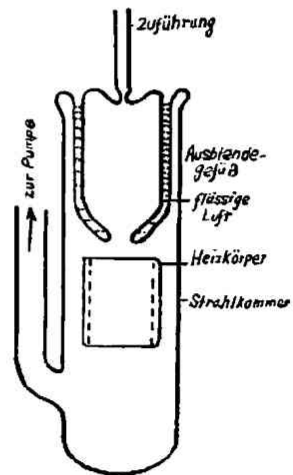
Kröger<sup>12)</sup> は一分子反應として沃素の分解を、二分子反應として二三  
 の反應を共に Molekularstrahlen を用ひて研究した。

今述べんとする Kröger の研究は未だ完結したものではない故に、その理論的考察は略し主として實驗方法及びその結果の二三に就て述べ様と思ふ。

一分子反應は化學反應の輻射説、分子の内部エネルギー等に関する甚だ興味ある問題である。Kröger は沃素の分解を一分子反應の例として研究したのである。この場合は衝突が無い故に、分解のエネルギーは輻射によるか又は分子自身に求めねばならない。この實驗の爲に Molekularstrahlen を使ひ而してそれを約  $1100^{\circ}\text{C}$  に熱した白金圓筒の間を通した。斯くして得た結果を普通の方法で得た結果と比較すれば衝突の影響がわかる。速度恒数は Bodenstein 及び Starek の研究によれば  $900^{\circ}$  附近では非常に大きい。沃素はこの附近のスペクトルの範圍に於ては吸収帶を有する故に非常に都合がよい。即ち分解のエネルギーを輻射から取り得る可能性がある。

沃素の Strahlen は普通の方法で作る。この場合には特に凝縮面に於ける反射を無くしなければならない。第六圖は裝置の主要部分である。Strahlen の直徑は  $1\text{-}4\text{mm}$  輻射エネルギーは電氣的に熱せられた白金圓筒より與へられ。その溫度測定は  $E_1:E_2=T_1:T_2$  なる式から計算による。分解しないならば直進する分子は分解起る爲にその共通の重心のみが直進し原子はそれから分れる。この現象を利用して分解の割合を測るのである。沈澱した沃素の量の決定は一定時間に於ける沈澱の色調の變化による。その結果

第六圖



(102)

(城野和三郎) Molekularstrahlen

は一例を挙げると第一表に示す如きものである。所が白金を熱する影響は最初大きいが後には非常に少くなる。これは白金が冷却した時に瓦斯を吸着し熱した時にこれを出す故である。豫め熱しておくのみならばそれと同じ温度になつた時にこれと同じ影響が起る。故

第 一 表

Heizung und Temperatur des Pt-Zylinders	Zeit in Minuten nach Beginn der Kondensation des Strahls	Farbton
Ohne Heizung . . . . .	6 13 15.15	rosa violett grün
130 Volt, 1.55 Amp. = 1075 .	15.45 16.15	„ breites Grün
Ohne Heizung . . . . .	15.45 16.45	grün breites Grün
130 Volt, 1.55 Amp. = 1075 .	16 16.30	grün breites Grün

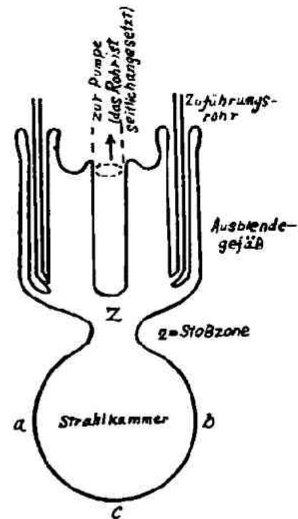
に豫め充分強く長時間熱しておけばこの影響を非常に少くし得る。第一表はその結果である。實驗結果を見れば分解は 1% 以下である。分子が通る間にそれを横ぎる輻射エネルギーはこれよりも遙かに大きい。1330°K に於ては  $1\mu$  より小なる波長の輻射は全輻射に對して非常に小さい分數である。これが分解にあつかりとすれば分解に必要なエネルギーの  $\frac{1}{200}$  が輻射から得られる。即ち  $\frac{1}{200}$  が分解する筈である。 $\frac{1}{200}$  はこの方法で誤差の範圍であるのみならず沃素が實際この輻射を吸収するか否かもわからない。結局この方法では何等決定的な事が言はれないのである。

第二の問題として二つの物質の Molekularstrahlen を一定の方向に衝突させてその反應の機構を見んとするのである。此の方法による便宜は色々な接觸作用を研究し得る他に或程度まで任意に反應する分

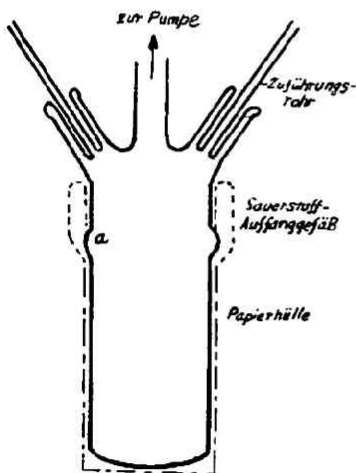
子の物理的性質を變へ得る事である。

第七圖はこの研究の装置である。二つの物質の Strahlen を交叉させると衝突しない分子は夫々  $\alpha$  及び  $\beta$  に着く。その間の場所  $c$  を調べ衝突の法則が當てはまるとして反應成生物の分配を観察する。所が此の場合衝突の結果として Streustrahlung が起る故に、こゝに非常な困難が存在する。Kröger は 1).  $Cd+K$ , 2).  $Cd+J_2$ , 3).  $Cd+As_4$ , 4).  $Cd+Se_8$ , 5).  $Cd+S_8$  に就て實驗せんとした。が 1, 3, は出来なかつた。何れの場合も充分大きな衝突の数を與へる様な壓力では彌散が非常に大きく、反應成生物の位置を

第七圖



第八圖



定め得ない。只沃素の場合には反應成生物  $CdJ_2$  を残して他を蒸發し得る故にその位置を知る事が出来る。 $CdJ_2$  は可成り廣い範圍に擴がつてゐて、點に特に多いといふ事がない。斯様であるからこの方法では問題は結局解決されない事になる。

次に試みたのは、定量的測定の目的を以て二つの物質の Strahlen を交叉させ反應の發熱量を測つたのである。即ち Dewar 瓶に液體酸素を充たしその中に第八圖に示す反應の容器

(164)

(城野和三郎) Molekularstrahlen

を入れ、反応熱により蒸發する酸素の量を測定した。若しも反應起らないならば、二つ Strahlen の凝縮熱に相當するだけの酸素が蒸發する。所が反應起る場合はこれに反應熱が加はる。反應熱は凝固熱に比して相當大きい故に可成り少しの反應でも認められる筈である。

$\text{Cd} + \text{J}_2$  の反應に於て

反應の實熱量 48000 cal/mol 沃素の凝固熱 6000 cal/mol カドミウムの凝固熱 22500 cal/mol

若し凡ての分子が反應するとすれば反應しない場合の二乃至三倍の酸素の蒸發がある筈である。

$\text{Cd} + \text{J}_2$  の反應に就て實驗の結果 Strahlen を交叉する事によつて可成り大きな酸素蒸發の差がある。而して Strahlen を絶てばこの影響は漸次無くなる。これは反應が衝突のみによらず、壁に着いてからも分子の凝縮熱によつて反應が起り、Strahlen を絶てばこの反應が漸次なくなるものと考へられる。 $\text{Cd} + \text{S}_8$  の時も略同様の結果である。

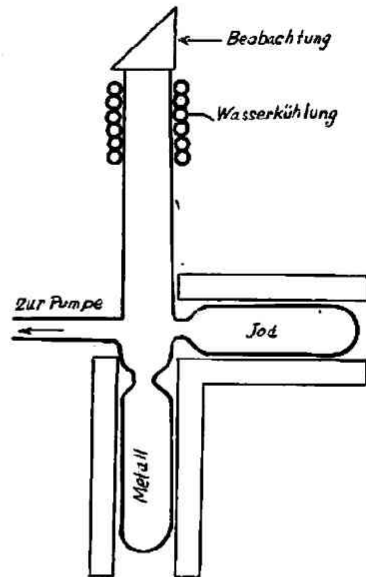
Kröger のこの研究は未だ何等の結論に達していない。又 Strahlen も完全なものとは言はれない。併しながらこれは始めて Molekularstrahlen により化學反應を研究する一方法を示したものであつて甚だ興味ある研究である。

化學發光に就ては Haber 及び Zisch<sup>7)</sup> によつて始めて研究せられ、その後 Fränz 及び Kallmann<sup>8)</sup> Beutler, Polanyi Bogdandy<sup>9) 10)</sup> 等によつて續けられた。こゝでは化學反應の機構の研究としての Ljalikov 及び Terenin<sup>11)</sup> の研究に就て述べ様と思ふ。これは Molekularstrahlen によつたものではないが前述の如く Kröger の研究と關聯して Molekularstrahlen を應用し得る問題だらうと思ふ。

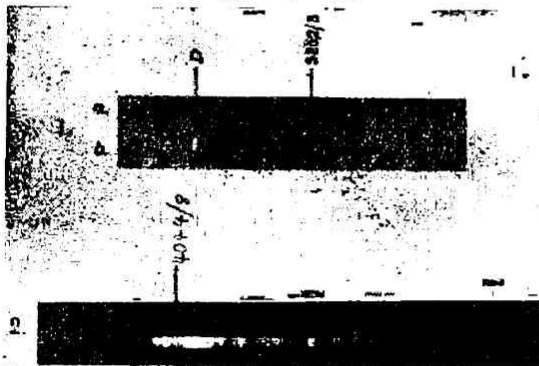
第九圖に示す装置を用ひて沃表とアルカリ金屬の蒸氣を一定の壓

力で真空中に於て反應せしめたのである。金属の壓力 0.05mm 水度の壓力 0.5mm の時に發光を始め金属 5mm 水度 15mm 迄壓力を高めた。その時 D 線の明るさは  $\frac{1}{2}$ HK であつた。溫度は 500°C 以下であつた故に純化學的興奮である。第十圖はナトリウム及びカリウムに就て得た結果を示す、ナトリウム、リチウムは 1st order のみあらはれカリウム、ルビヂウムに於ては 2nd order 迄認められた。ナトリウムの場合は曝寫時間を長くしても 2nd order は認められない。従つてこれは強度の関係からではない。カリウム

第九圖



第十圖



1. a. D-Linien (Aufnahmezeit 10 Min.).
- b. " ( " 1 Stunde).
2. K-Bande (Darunter Vergleichsspektrum).

の場合は曝寫を長くする事により連續した帶狀スペクトルが見える。ナトリウムの時は連續せる暈を伴ひリチウム、ルビヂウムに於ても亦極弱い連續せる帶狀スペクトルがあらはれる 2nd order の強度は 1st order の百分の一で Beutler 及び Polanyi によれ

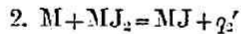
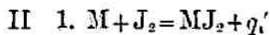
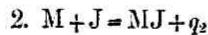
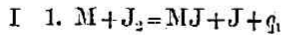


(103)

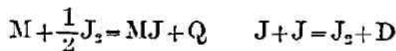
(城野和三郎) Molekularstrahlen

ば反應の置換エネルギー (Umsatzenergie) は 1st order の百倍である。故に置換エネルギーの  $10^{-4}$  迄認め得た事になる。

今  $2M + J_2 = 2MJ$  なる反應式で普通表はされてゐる反應があるとするれば次の二つの反應の過程が考へられる。



$Q$  を反應の實熱量,  $D$  を沃素の解離熱とすれば



$$q_1 + q_2 = q_1' + q_2' = 2Q$$

$$q_1 = Q - \frac{1}{2}D \quad q_2 = Q + \frac{1}{2}D$$

$I_2$   $II_1$  に於ては  $q_2$  及び  $q_1'$  は夫々  $MJ$  及び  $MJ_2$  に貯へられる。然るに  $I_1$   $II_2$  に於ては  $q_1$  及び  $q_2'$  は一部分運動のエネルギーになる。この際如何なる割合のエネルギー分配が起るかは全くわからないが全部が一つの  $MJ$  分子に貯へられると假定すれば次の興奮に用ひられるエネルギーの極限值が與へられる。 $I_1$  で游離する沃素原子は Franck によれば定常状態に比して 1 Volt (23 Kcal/mo') だけ多くエネルギーを持つてゐる。 $q_2$  はナトリウムの場合は 82 cal である。この和 105 cal はナトリウムの 2nd order を興奮するに充分である。所が實際ナトリウムの 2nd order が認められない。 $q_1'$   $q_2'$  に就ては夫々の値がわからない。 $q_1'$  が  $MJ_2$  に貯へられそれが  $M$  と反應するとすれば一つの  $MJ$  を興奮するエネルギーの極限として  $2Q$  が與へられる。所が認められた列のスペクトル線の興奮には  $Q$  よりも大きいエネルギーは無い

故に一つの MJ は最も都合よい時に  $Q$  なる興奮化エネルギーを與へられると考へるのが妥當であ。るこの反應過程を考へる場合實際にはエネルギー豊富な  $MJ_2$  の生命に密接な關係がある。第二表に示す

第 二 表

	$q_1$	$b_2$	$Q_1$	Linien		Anregungs- energie
Li.....	64	98	81	1S—2P	6708*	42
				1S—3P	3233	88
Na.....	48	82	65	1S—2P	5890/6*	48
				1S—3P	3302/3	86
K.....	54	88	71	1S—2P	7665/99*	37
				1S—3P	4044/8*	70
				1S—4P	3446/7	82
Rb.....	54	88	71	1S—2P	7800/948*	36
				1S—3P	4202/16*	67
				1S—4P	3349/51	85

所から見れば  $Q$  は最もよく觀測の結果に對應する。こゝに \* を附したのは認められた線である。故に金屬原子の興奮を II の過程で游離したエネルギー豊富な MJ に歸せられる。即ち結局 II の様式の反應を考へ  $MJ_2$  が出來てこれが次の衝突に於て二つの興奮化された部分 MJ になるとするのが最も都合よい。又 Feutler, Foglancy 及び Polanyi によつて觀察せられた所のナトリウムと鹽素臭素との反應に於けるエネルギー  $Q$  の大なる過剰は一つの MX が  $2Q$  をとるか又は  $2Q$  を持った  $M_2X_2$  が出來ると考へれば説明出來る。

反應のエネルギーが興奮化エネルギーに對する過剰は運動のエネルギーになりこれによつて非常に速度の大きいアルカリ原子が出來ることが有り得る、それが線の幅を廣くするものと考へればこれも亦反應の機構を考へる一助になる。

## 文 献

- (1) Stern, O. Zeitschr. f. Phys. 39, 751, (1923).
- (2) Stern, O. Zeitschr. f. Phys. 2, 49, (1920).
- (3) Knudsen, M. Ann. d. Phys. 28, 999, (1909).
- (4) Stern, O. Zeitschr. f. Phys. 39, 764, (1926).
- (5) Knaner, F. u. Stern, O. Zeitschr. f. Phys. 39, 780, (1926).
- (6) Bodenstein u. Starck, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 931, (1912).
- (7) Haber u. Zisch, Zeitschr. f. Phys. 9, 302, (1932).
- (8) Fränz u. Kallmann, Zeitschr. f. Phys. 34, 924, (1925).
- (9) Beutler u. Polanyi, Naturwiss. 13, 711, (1925).
- (10) Beutler, Bogdan u. Polanyi, Naturwiss. 14, 164, (1926).
- (11) Ljalikov, K. u. Terenin, A. Zeitschr. f. Physik, 40, 107, (1923).
- (12) Kröger, M. Zeitschr. phys. Chem. 117, 387, (1925).